

05 NOVEMBRE 1998 (05.11.98)

OPIC  
OFFICE DE LA PROPRIÉTÉ  
INTELLECTUELLE DU CANADA



CIPO  
CANADIAN INTELLECTUAL  
PROPERTY OFFICE

REC'D 17 NOV 1998  
WIPO PCT

*Bureau canadien  
des brevets*  
Certification

*Canadian Patent  
Office* 09/529910  
Certification

La présente atteste que les documents  
ci-joints, dont la liste figure ci-dessous,  
sont des copies authentiques des docu-  
ments déposés au Bureau des brevets.

This is to certify that the documents  
attached hereto and identified below are  
true copies of the documents on file in  
the Patent Office.

Mémoire descriptif et dessins, de la demande de brevet no. 2,217,095, tels que déposés, le  
22 octobre 1997, par **HYDRO-QUEBEC**, cessionnaire de Robert Schulz, Guoxiang  
Liang, Guy Lalande, Jacques Huot, Sabin Boily et André Van Neste, ayant pour titre:  
"Nanocomposites à interfaces activées préparés par broyage mécanique d'hydrures de  
magnésium et usage de ceux-ci pour le stockage d'hydrogène".

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

*S. Régis*  
Agent certificateur/Certifying Officer

5 novembre 1998  
Date



Industrie  
Canada

Industry  
Canada

(CIPO 68)

Canada

**ABRÉGÉ DU MÉMOIRE DESCRIPTIF**

5 L'invention vise un procédé de préparation d'un nanocomposite à base de magnésium et d'un autre élément ou composé connu pour absorber l'hydrogène et être peu miscible au broyage avec le magnésium ou son hydrure, tel le vanadium ou le nobium. Selon ce procédé, on soumet le magnésium ou un composé à base de magnésium connu pour absorber l'hydrogène à une  
10 hydrogénation en vue d'obtenir l'hydrure correspondant sous la forme d'une poudre. On mélange alors la poudre d'hydrure ainsi obtenue avec l'autre élément ou composé ou un hydrure de cet autre élément ou composé et on soumet le mélange ainsi obtenu à un broyage mécanique intense jusqu'à obtention du nanocomposite correspondant sous la forme d'un hydrure. Enfin, on soumet le nanocomposite ainsi  
15 obtenu à une désorption d'hydrogène. L'invention vise aussi le nanocomposite à base de Mg ainsi préparé, qui a l'avantage d'être peu coûteux et d'avoir des performances inégalées pour le stockage de l'hydrogène grâce à sa microstructure (c'est-à-dire à la nature des interfaces et à la distribution spatiale de ses composantes) qui est extrêmement fine et donne lieu à un effet de synergie  
20 incroyable entre le Mg et l'autre élément ou composé.

**NANOCOMPOSITES À INTERFACES ACTIVÉES PRÉPARÉS  
PAR BROYAGE MÉCANIQUE D'HYDRURES DE MAGNÉSIUM ET  
USAGE DE CEUX-CI POUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE**

5

**Domaine technique de l'invention**

La présente invention a pour objet de nouveaux nanocomposites à interfaces activées à base de magnésium (Mg) et d'un autre élément ou composé chimique connu pour être capable d'absorber l'hydrogène et être peu miscible par  
10 broyage avec le magnésium ou son hydrure, tel que par exemple le vanadium (V) ou le niobium (Nb).

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de ces nouveaux nanocomposites par broyage mécanique intense d'hydrures de magnésium et de l'autre élément ou composé.

15 L'invention a enfin pour objet l'usage de ces nouveaux nanocomposites pour le stockage et/ou le transport de l'hydrogène.

**Brève description des dessins**

De façon à faciliter la lecture et la compréhension de la description  
20 qui va suivre de l'état de la technique dans ce domaine, et, de là, permettre de mieux apprécier les caractéristiques originales distinguant la présente invention de cet état de la technique, on se référera ci-après aux dessins annexés dans lesquels:

les figures 1 et 2 sont des courbes donnant le taux d'absorption en  
25 hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier et d'un second cycles d'absorption et de désorption effectués à 350°C sous une pression de 150 psi sur une poudre nanocristalline de Mg préparée par broyage mécanique intense pendant 20 heures d'une poudre de Mg pur (325 mesh);

la figure 3 est une courbe similaire à celles des figures 1 et 2 mais  
30 à une échelle de temps différente, cette courbe ayant été obtenue lors d'un troisième cycle d'absorption et de désorption effectué sur la même poudre nanocristalline de Mg dans les mêmes conditions;

la figure 4 est une courbe de diffraction au rayon X montrant les pics

associés à la présence de Mg (v) et ceux associés à la présence de V(°) dans un nanocomposit à base de Mg contenant 5% at. de V, ce nanocomposite ayant été préparé par broyage mécanique intense de poudres de Mg pur (325 mesh) et de V pendant 20 heures;

5 les figures 5 et 6 sont des courbes donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier et d'un second cycles d'absorption et de désorption effectués à 350°C sous une pression de 150 psi sur le nanocomposite dont la courbe de diffraction au rayon X est illustré sur la figure 4;

10 la figure 7 est une courbe donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures et pressions sur une poudre de Mg obtenues par désorption d'une poudre polycristalline de  $MgH_2$  de type commercial;

la figure 8 est une courbe analogue à celle de la figure 7 mais à une  
15 échelle de temps différente, cette courbe donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures mais sous une même pression de 150 psi sur une poudre nanocristalline de Mg obtenue par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'une poudre polycristalline commerciale de  $MgH_2$ ;

20 la figure 9 est une courbe analogue à celle de la figure 8, donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures mais sous une même pression de 150 psi sur une poudre nanocristalline d'un composite de Mg et Ni préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un  
25 mélange de la poudre polycristalline commerciale de  $MgH_2$  précédemment mentionnée avec 5% at. d'une poudre de Ni;

la figure 10 est une courbe analogue à celle de la figure 8, donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'une premier cycle d'absorption effectué à différentes températures mais sous une même  
30 pression de 150 psi sur une poudre nanocristalline d'un composite de Mg et Al préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $MgH_2$  avec 5% at. d'une poudre d'Al;

les figures 11 et 12 sont des courbes analogues à celle de la figure 8, donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures mais sous une même pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite de Mg et V selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $MgH_2$  avec 5% at. et 10% at. respectivement d'une poudre de V;

la figure 13 est une courbe de diffraction au rayon X montrant des pics associés à la présence simultanée de  $MgH_2$ , de VH et d'une nouvelle phase ( $\gamma$   $MgH_2$ ) dans une poudre nanocristalline obtenue après broyage mécanique intense pendant 20 heures d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $MgH_2$  avec 5% at. d'une poudre de V;

la figure 14 est une courbe de diffraction similaire à celle de la figure 13, cette courbe montrant les pics associés à la présence de Mg et de V dans la poudre nanocristalline utilisée lors des essais d'absorption reportées sur la figure 13, après désorption;

les figures 15 et 16 sont des courbes donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier et d'un second cycles d'absorption effectués à différentes températures mais sous une même pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $MgH_2$  avec 5% at. d'une poudre de V;

les figures 17 et 18 sont des courbes donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps mais à une échelle différente de celles des figures 15 et 16, lors d'un premier et d'un second cycles d'absorption et de désorption effectués à 300°C et sous une pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $MgH_2$  avec 5% at. d'une poudre de V;

les figures 17a et 18a sont des courbes similaires à celles des figures 17 et 18 mais donnant à une échelle différente le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier et d'un second cycles d'absorption et de désorption effectués à 250°C et sous une pression de 150 psi sur une poudre

d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. d'une poudre de V;

la figure 19 est une courbe analogue à celle de la figure 15 si ce n'est  
5 que le nanocomposite préparé et utilisé pour les mesures contenait 3% at. de V uniquement;

les figures 20 et 21 sont des courbes donnant le taux d'absorption et de désorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'une première absorption et désorption effectuées à 300°C et 100°C, respectivement, sous une  
10 même pression de 150 psi, sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. d'une poudre de Nb;

la figure 22 est une courbe de diffraction au rayon-X montrant des  
15 pics associés à la présence simultanée de  $\text{MgH}_2$ , de NbH et d'une nouvelle phase ( $\gamma \text{MgH}_2$ ) dans une poudre nanocristalline obtenue après broyage mécanique intense pendant 20 heures d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. d'une poudre de Nb;

la figure 23 est une courbe donnant les taux d'absorption et de  
20 désorption en hydrogène mesurés en fonction du temps lors d'un second cycle d'absorption effectué à 250°C sous une pression de 150 psi, les mesures ayant été effectuées sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'une poudre polycristalline commerciale de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. d'une poudre de Pd, et, à titre  
25 comparatif, une poudre nanocristalline de  $\text{MgH}_2$  préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures de la même poudre polycristalline de  $\text{MgH}_2$ , mais sans Pd;

la figure 24 est une courbe donnant, à titre comparatif, les taux d'absorption en hydrogène mesurés en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à 100°C sous une pression de 150 psi sur des poudres de  
30 nanocomposites selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'une poudre polycristalline commerciale de  $\text{MgH}_2$  avec, respectivement, 5% at. d'une poudre de V et 22% at. d'une poudre de  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ; et

la figure 25 est une courbe analogue à celle de la figure 25, si ce

n'est que les nanocomposites selon l'invention ont été préparés à partir d'une poudre polycristalline commerciale de  $MgH_2$  et, respectivement 22% at. d'une poudre de  $Mg_2Ni$  et 22% at. d'une poudre de  $Mg_2NiH_4$ .

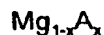
la figure 26 est une courbe donnant les taux d'absorption en hydrogène mesurés en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption à différentes températures mais sous une même pression de 150 psi sur des poudres d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre de  $Mg_2NiH_4$  avec 10% en poids de V;

la figure 27 est une courbe analogue à celle de la figure 27a et donnée à titre comparatif, pour laquelle les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions mais en utilisant une poudre nanocristalline obtenue par broyage intense durant 20 heures puis désorption d'une poudre de  $Mg_2NiH_4$  sans ajout de V; et

la figure 28 est une courbe donnant les taux d'absorption en hydrogène mesurés en fonction du temps lors de cycles d'absorption effectués à différentes températures sous une pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption et exposition à l'air pendant deux jours, d'un mélange de  $Mg_2H_2$  avec 5% at. de V.

#### Description de l'état de la technique

La demande de brevet internationale publiée le 8 août 1996 sous le numéro WO 96/23906 décrit de nouveaux composés capables d'absorber de l'hydrogène avec une très bonne cinétique. Ces nouveaux composés se présentent sous la forme de poudres de particules nanocristallines de formule:



dans laquelle A peut représenter divers métaux dont le vanadium (V) et le niobium (Nb) et x est une fraction atomique comprise entre 0 et 0,3. Par "particules nanocristallines", on entend des particules dont les grains ont une taille moyenne comprise entre 0.1 et 100 nm.

Dans la demande WO 96/23906, il est également décrit que les composés en question peuvent être préparés en soumettant un mélange de

particules de Mg et du métal A à un broyage mécanique intense pendant plusieurs heures. Il est enfin décrit que des essais d'absorption effectués sur un composé d formule  $Mg_{0,98}V_{0,04}$  (voir exemple 2) se sont avérés très positifs.

Les figures 1 à 6 des dessins annexés sont illustratifs des caractéristiques d'absorption et désorption des composés décrits dans cette demande internationale WO 96/23906. Les figures 1 à 3 illustrant le cas où le composé est une poudre nanocristalline de Mg pur dont la taille des particules est de l'ordre de 30 nm. On voit que dès le second cycle d'absorption/désorption, de très bons résultats sont obtenus, notamment au niveau de la cinétique. Les figures 5 et 6 qui ont une échelle de temps beaucoup plus courte que les figures 1 à 3, montrent que des résultats sont encore meilleurs dans le cas où le composé utilisé est une poudre nanocristalline de Mg contenant 5% at. de V ( $Mg_{0,95}V_{0,05}$ ). La courbe de diffraction illustrée sur la figure 4 montre que le composé nanocristallin de formule  $Mg_{0,95}V_{0,05}$  n'est pas un alliage mais un composite, car on distingue très clairement les pics associés à Mg (▼) de ceux associés à V (◊). Par contre, avec certains autres métaux (tels que, par exemple, Ni ou Al), un véritable alliage est obtenu avec Mg.

La demande de brevet internationale publiée le 24 juillet 1997 sous le numéro WO 97/26214 décrit des composites se présentant sous la forme d'un mélange d'une poudre nanocristalline d'un métal ou alliage capable d'absorber l'hydrogène à haute température, tels que Mg ou  $Mg_2Ni$ , avec une poudre nanocristalline d'un autre métal ou alliage capable d'absorber l'hydrogène à basse température tels que V, Nb, Na, Cs, Mn, Pd,  $LaNi_5$  ou FeTi. L'exemple 7 de cette demande décrit la préparation d'un tel composite par broyage d'une poudre nanocristalline de Mg avec une poudre nanocristalline de FeTi et montre la très bonne efficacité d'absorption du composite ainsi préparé.

Enfin, la demande de brevet internationale no PCT/CA97/00324 déposée le 13 mai 1997 décrit une méthode pour provoquer la désorption de l'hydrogène contenu dans un hydrure de métal, consistant entre-autres à soumettre l'hydrure en question à un traitement mécanique capable de générer suffisamment d'énergie pour obtenir la désorption voulue. Le traitement mécanique suggéré est un broyage mécanique intense (ball milling) et il est spécifiquement mentionné qu'un tel broyage décompose l'hydrure de métal et, de là, relâche directement

l'hydrogène et/ou introduit un si grand nombre de défauts dans la structure qu'une désorption thermique de l'hydrogène est par la suite grandement facilitée (voir page 5, lignes 12 à 15).

Sur la base de cette dernière prémisse, la Demanderesse a poursuivi ses travaux de recherche en étudiant l'importance qu'il pourrait y avoir à utiliser un hydrure de magnésium ( $MgH_2$ ) plutôt que du magnésium pur comme produit de départ pour la préparation d'un composé tel que décrit dans la demande internationale WO 96/23906. En effet, si le broyage mécanique intense d'un hydrure de métal introduit un si grand nombre de défauts dans la structure qu'il facilite une désorption thermique de l'hydrogène, on peut raisonnablement penser que le produit obtenu après désorption, du fait de son grand nombre de défauts, continuera d'avoir des propriétés d'absorption et de désorption améliorées.

Les figures 7 à 10 sont illustratives des résultats des travaux qui ont ainsi été effectués.

Comme on peut tout d'abord le constater en comparant les figures 7 et 8 dont les échelles de temps sont différentes, la cinétique d'absorption d'une poudre nanocristalline de Mg obtenue par broyage mécanique intense d'une poudre commerciale de  $MgH_2$  est très supérieure à celle d'une poudre de Mg obtenue à partir du même hydrure, mais sans broyage, et ce à toutes les températures. Ceci vient confirmer l'importance que présente le broyage mécanique intense sur la cinétique d'absorption d'hydrogène d'une poudre de Mg.

Comme on peut aussi le constater en comparant la figure 8 aux figures 1 à 3, la cinétique et la capacité d'absorption d'une poudre nanocristalline de Mg obtenue par broyage mécanique intense d'une poudre commerciale de  $MgH_2$  est supérieure à celle d'une poudre nanocristalline de Mg obtenue par broyage mécanique intense d'une poudre commerciale de Mg. Ceci vient confirmer que l'utilisation d'hydrure de magnésium plutôt que de magnésium pur comme produit de départ lors du broyage permet d'obtenir une amélioration des propriétés d'absorption d'hydrogène, comme on pouvait le présumer au vu des résultats déjà rapportés dans la demande internationale WO 96/23906.

Les figures 9 et 10 montrent les résultats obtenus sur des poudres nanocristallines obtenue par broyage mécanique intense d'une poudre commerciale de  $MgH_2$  en mélange avec, respectivement, 5% at. d'une poudre de Ni et 5% at.

d'une poudre d'Al. Comme on peut le constater, le broyage du  $\text{MgH}_2$  avec le Ni améliore la cinétique d'absorption à haute température par rapport au broyage du  $\text{MgH}_2$  seul mais la cinétique à basse température (302°K) est à peu près la même. Par contre, dans le cas du broyage du  $\text{MgH}_2$  avec Al, les cinétiques sont moins  
5 bonnes à toutes les températures.

### **Résumé de l'invention**

En poursuivant les travaux de recherches ci-dessus rapportés, il a été découvert, de façon surprenante, que si (1) on utilise comme produit de départ  
10 un hydrure de magnésium ou un hydrure d'un alliage à base de magnésium en combinaison avec un autre élément ou composé connu pour absorber l'hydrogène mais pour ne pas former un alliage avec le magnésium, et (2) on soumet un mélange de poudres de ces produits de départ à un broyage mécanique intense, on obtient un composite de structure nanocristalline (ci-après appelé  
15 "nanocomposite") ayant des performances très supérieures à tout ce que l'on pouvait prévoir des résultats des travaux déjà effectués et précédemment rapportés.

Sur la base de cette découverte, la présente invention a donc pour premier objet un procédé de préparation d'un nanocomposite à base de magnésium  
20 et d'un autre élément ou composé connu pour absorber l'hydrogène et peu miscible au broyage avec le magnésium ou son hydrure, caractérisé en ce que:

- (a) on soumet du magnésium ou un composé à base de magnésium connu pour absorber l'hydrogène à une hydrogénation en vue d'obtenir l'hydrure correspondant sous la forme d'une poudre;
- 25 (b) on mélange la poudre d'hydrure ainsi obtenue avec l'autre élément ou composé ou un hydrure de cet autre élément ou composé;
- (c) on soumet le mélange ainsi obtenu à un broyage mécanique intense jusqu'à obtention du nanocomposite correspondant sous la forme d'un hydrure; et
- 30 (d) on soumet le nanocomposite obtenu à l'étape (c) à une désorption d'hydrogène.

Il est à noter que les étapes (a), (b), et (c) pourraient aussi être combinées en broyant mécaniquement un mélange de poudre sous une pression

d'hydrogène en vue d'effectuer simultanément l'hydrogénation d s composés.

L'invention a également pour second objet le nanocomposite à base de Mg ainsi préparé, qui a l'avantage d'être peu coûteux et d'avoir des performances inégalées pour le stockage de l'hydrogène grâce à sa microstructure  
5 (c'est-à-dire à la nature des interfaces et à la distribution spatiale de ses composantes), qui est extrêmement fine et donne lieu à un effet de synergie incroyable entre le Mg et l'autre élément ou composé.

L'invention a enfin pour troisième objet l'usage du nanocomposite à base de Mg ainsi préparé pour le stockage et le transport de l'hydrogène,  
10 notamment à bord de véhicules, dans des batteries à hydrures métalliques ou pour alimenter une génératrice ou une pile à combustible.

### **DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION**

Tel que précédemment résumé, le procédé selon l'invention consiste  
15 essentiellement à broyer intensément un hydrure de Mg ou d'un composé à base de Mg avec un élément ou composé qui a la capacité d'absorber l'hydrogène et est peu miscible au broyage avec le Mg ou son hydrure.

On peut utiliser comme produit de départ une poudre commerciale d'hydrure de magnésium pur ( $\text{MgH}_2$ ) ou une poudre d'un hydrure d'un composé à  
20 base de magnésium de formule:



dans laquelle A est au moins un élément chois dans le groupe constitué par Li, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, O, Si, B, C, F et Be, et  
x est un nombre inférieur ou égal à 0,3.

25 On peut aussi utiliser comme produit de départ un composé à base de Mg de formule:



dans lequel A et x sont définis comme précédemment et z est un nombre compris entre -0.3 et +0.3.

30 L'autre produit de départ utilisé doit, selon l'invention, être un autre élément ou composé qui, d'une part, soit capable d'absorber l'hydrogène et, d'autre part et surtout, soit peu ou non miscible au broyage avec le Mg ou son hydrure. Cet autre produit peut être constitué par une poudre d'un des éléments suivants: V, Nb,

Na, Cs, Mn, Ni, Pd, Hf, K, Rb, Mn, Ti, Zr, Be, Cr, Ge, Si, Li ou l'un de leurs hydrides. Parmi ceux-ci, V et Nb se sont avérés être extrêmement performants. Cet autre produit peut aussi être constitué par une poudre d'un composé choisi dans le groupe constitué par  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{MnNi}_5$ ,  $\text{ZrMn}_2$ ,  $\text{TiMn}_2$  et  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  et leurs hydrides.

5 La poudre de cet autre produit peut être utilisée telle quelle, à savoir être mélangée en quantité adéquate avec la poudre de l'hydride de Mg ou du composé à base du magnésium puis broyer simultanément avec celle-ci. La poudre cet autre produit peut toutefois, elle aussi, être soumise à une hydrogénation préliminaire en vue de la convertir en hydride avant son mélange et son broyage  
10 avec l'hydride de magnésium ou d'hydride d'un composé à base de magnésium.

De préférence, à l'étape (b) du procédé selon l'invention, on utilise l'autre élément ou composé en quantité telle que le pourcentage atomique ou molaire de cet autre élément ou composé dans le mélange soit inférieur ou égal à 10%. Plus préférentiellement encore, de pourcentage atomique choisi est de 3 ou  
15 5%.

Le broyage mécanique intense peut être effectué de n'importe quelle façon connue. À ce sujet, on peut se référer au contenu des demandes de brevet internationales ci-dessus mentionnées. De préférence, on peut procéder au broyage mécanique intense des poudres dans un broyeur à barre ou à billes de  
20 type commercialisés sous les marques FRITCH et ZOZ pendant une période de l'ordre de 5 à 20 heures. De préférence aussi, on effectuera ce broyage sous atmosphère inerte. Le broyage peut être effectué en une seule étape ou en deux (broyage initial de chacune des poudres puis broyage de celles-ci ensemble). Dans tous les cas, il est essentiel que le composite obtenu soit nanocristallin.

25 Tel que précédemment indiqué, il est aussi possible de combiner les étapes (a), (b) et (c) en broyant le mélange de poudre sous une atmosphère d'hydrogène de façon à hydrogéner simultanément les composés.

Le produit final ainsi préparé est un nanocomposite dont les composantes sont extrêmement fines et intimement connectées. Ce  
30 nanocomposite contient un grand nombre de défauts de structure qui facilitent la désorption de l'hydrogène. Il n'y a pas formation d'alliage puisque les composantes (Mg ou son hydride et l'autre élément ou composé, tel V ou Nb) sont non ou peu miscibles l'une dans l'autre lors du broyage.

Les nanocomposites selon l'invention surclassent tous les matériaux de stockage de l'hydrogène connus de la Demanderesse, incluant ceux décrits dans les demandes de brevet internationales ci-dessus mentionnées. Les problèmes de cinétique d'absorption du Mg sont pour ainsi dire résolus puisque les nanocomposites selon l'invention absorbent plus de 3% en poids d'hydrogène pratiquement à la température de la pièce, en quelques minutes. Quant à la désorption, la cinétique est extrêmement élevée aussi, même à 250°C (voir figures 17a et 17b). Enfin, le coût de ces nanocomposites est faible, surtout dans le cas du composite obtenu à partir de  $\text{MgH}_2$  et 5% V, vu la faible quantité de V requise pour obtenir de bonnes performances.

Les figures 11 et 12 montrent les courbes d'absorption obtenues sur des nanocomposites préparés par broyage mécanique intense pendant 20 heures d'une poudre commerciale de  $\text{MgH}_2$  (325 mesh) avec 5 et 10% at. d'une poudre de V pur. Ces courbes sont à comparer avec celles des Figures 8 à 10, qui rapportent des essais effectués aux mêmes températures et sous la même pression d'absorption (150 psi).

Comme on peut le constater, les nanocomposites selon l'invention ont une cinétique d'absorption beaucoup plus rapide que celles du magnésium ou des alliages de Mg et Al préparés selon une technique analogue (à savoir à partir d'une poudre d'hydrure de Mg). En fait, même à 29°C (302°K), les nanocomposites selon l'invention sont capables d'absorber de l'hydrogène alors que les produits illustrés sur les Figures 8 et 10 ne le sont pas. À des températures aussi basses que 150°C (423°K), ils sont également capables d'absorber l'hydrogène de façon quasi instantanée, alors que l'absorption est extrêmement lente dans le cas des produits des figures 8 et 10.

Pour ce qui a trait à la comparaison entre le  $\text{MgH}_2 + \text{V}$  (figure 11) et  $\text{MgH}_2 + \text{Ni}$  (figure 9), les cinétiques sont comparables à haute température mais par contre à basse température le  $\text{MgH}_2 + \text{V}$  est beaucoup plus performant.

Cette surprenante augmentation de la cinétique d'absorption peut peut-être s'expliquer par le fait que le broyage de l'hydrure de Mg et l'utilisation d'un autre élément ou composé peu miscible avec  $\text{MgH}_2$  cause une déstabilisation de l'hydrure de magnésium et la création de surfaces et d'interfaces "activées" entre les grains du composite.

Une comparaison entre les figures 11 et 12 montre qu'il n'y a pas d'intérêt à augmenter indûment la quantité de V dans le nanocomposite. En fait, avec 10% at. de V, les résultats sont pratiquement identiques à ceux obtenus avec 5% at. de V. Le nanocomposite étant plus lourd dans le premier cas à cause d'un plus grand pourcentage de V, le pourcentage en poids d'hydrogène absorbé, exprimé par rapport au poids du nanocomposite, est inférieur mais la quantité d'hydrogène absorbée reste en pratique sensiblement la même.

Les courbes de diffraction illustrées sur les figures 13 et 14 montrent que lors du broyage d'une poudre de  $\text{MgH}_2$  avec une poudre de V, il y a génération de pics de  $\text{VH}_{0.81}$  et donc un transfert d'une partie de l'hydrogène stocké dans le  $\text{MgH}_2$  au vanadium (voir figure 13). De plus, le spectre de diffraction-X donné dans la figure 13 montre qu'il y a aussi formation d'une nouvelle phase métastable ( $\gamma \text{MgH}_2$ ) qui n'a jamais auparavant été observée lors des broyages mécaniques des matériaux de stockage de l'hydrogène et qui pourrait être à l'origine des performances exceptionnelles de ces nouveaux composites nanocristallins de stockage de l'hydrogène. Après désorption, la courbe de diffraction obtenue (voir figure 14) est semblable à celle illustrée sur la figure 4, mais le transfert d'hydrogène intervenu lors du broyage en utilisant un hydruide de Mg plutôt que du Mg pur comme produit de départ, conduit de toute évidence à la génération d'interfaces activées, comme l'attestent les courbes d'absorption obtenues.

Les figures 15 et 16 montrent les courbes obtenues lors de premier et second cycles d'absorption effectués sur les nanocomposites selon l'invention dont une description a déjà été donnée en se référant à la figure 11. Comme on peut le constater, les résultats obtenus dès la première absorption sont très comparables à ceux obtenus à la seconde absorption, quelles que soient les températures. Ceci est à comparer aux résultats rapportés sur les figures 1 et 2, où la seconde absorption était beaucoup plus rapide et efficace que la première. Ceci confirme à nouveau que le produit selon l'invention conduit à une activation immédiate des interfaces du nanocomposite et, de là, à une meilleure capacité d'absorber.

Les figures 17 et 18 montrent les courbes d'absorption et de désorption obtenues lors des premier et second cycles d'absorption à  $300^\circ\text{C}$  d'un

nanocomposite préparé à partir de  $\text{MgH}_2$  et 5% at. V (à savoir même que celui utilisé pour les essais rapportés sur les figures 11, 15 et 16). Comme on peut le constater, il n'y a que très peu de variation entre les deux cycles et la désorption est extrêmement rapide.

5 Les figures 17a et 18a montrent les courbes d'absorption et de désorption obtenues lors des premier et second cycles d'absorption à 250°C d'un nanocomposite préparé à partir de  $\text{MgH}_2$  et 5% at. de V. La désorption est presque complète après 1000 secondes à 250°C ce qui est extraordinaire pour un composé qui est pratiquement que du Mg pur. Il convient en effet de rappeler que le Mg pur  
10 (c'est-à-dire le  $\text{MgH}_2$  polycristallin) nécessite des températures de l'ordre de 350°C pour désorber l'hydrogène en 1500 secondes (voir figure 3).

La figure 19 est analogue à la figure 15 si ce n'est que le nanocomposite utilisé a été préparé par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec 3% at. seulement de V. Comme on peut le constater, les résultats sont, là encore,  
15 excellents. Il semble donc que ce ne soit pas la quantité de V qui importe, mais plutôt sa présence en quantité suffisante pour activer les surfaces et interfaces entre les grains.

Les figures 20 et 21 montrent les courbes d'absorption obtenues à 300°C et 100°C respectivement sous une pression de 150 psi avec un  
20 nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Nb, élément connu lui aussi pour absorber l'hydrogène et être peu miscible au broyage avec Mg. Comme on peut le constater, les résultats obtenus sont très comparables à ceux rapportés pour les nanocomposites contenant du V. On peut donc généraliser l'invention à l'usage d'autres éléments ou composés  
25 ayant les mêmes propriétés, tels à ceux que précédemment mentionnés.

La figure 22 est une courbe de diffraction effectuée sur le produit de broyage obtenu pour les essais reportés sur les figures 20 et 21. Comme on peut le constater, cette courbe montre encore qu'il y a eu transfert d'hydrogène de  $\text{MgH}_2$  à Nb. On identifie aussi la présence d'une nouvelle phase métastable ( $\gamma\text{MgH}_2$ ).

30 La figure 23 montre les courbes d'absorption et désorption obtenues à 250°C sous une pression de 150 psi avec un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Pd, élément connu pour catalyser l'absorption d'hydrogène. Comme on peut le constater, il y a

un effet bénéfique (viz. une absorption beaucoup plus rapide) lorsque l'on utilise Pd. L'effet est moindre qu'avec V ou Nb mais il est néanmoins notable.

La figure 24 montre qu'un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense de  $MgH_2$  avec un composé connu pour absorber l'hydrogène tel que  $Mg_2Ni$ , offre une bonne performance aussi. Cette performance est moins bonne que celle obtenue avec un mélange de  $MgH_2$  et V mais elle est néanmoins là. En fait, le résultat obtenu est dans tous les cas meilleur que celui obtenu à  $100^\circ C$  pour le  $MgH_2$  pur broyé.

La figure 25 est à comparer à la figure 24. Elle montre qu'un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense de  $MgH_2$  avec  $Mg_2NiH_4$  est très légèrement meilleur que celui obtenu avec  $MgNi$ . La différence est toutefois mineure.

La figure 26 montre les courbes d'absorption obtenues à différentes températures sous une pression de 150 psi avec un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense pendant 5 heures de  $Mg_2NiH_4$  avec 10% en poids de V. On remarque que ce nanocomposite absorbe presque 1.75% en poids d'hydrogène en 3000 secondes ce qui est remarquable bien que légèrement moins performant que le  $MgH_2 + 5 \text{ at. \% V}$  qui absorbe environ 2.75% en poids d'hydrogène à la température de la pièce durant cette même période de temps (voir figure 11). Par contre, ce résultat est très supérieur à celui obtenu avec une poudre nanocristalline de  $Mg_2NiH_4$  obtenue après un broyage de 20 heures (voir figure 27).

Enfin, la figure 28 qui est à comparer à la figure 15 montre qu'une poudre nanocomposite selon l'invention à base de  $MgH_2$  et 5% at. V peut être exposée à l'air pendant deux jours sans perdre ses propriétés. Ceci est très important d'un point de vue pratique.

Il va de soi que de nombreuses modifications pourraient être apportées à ce qui vient d'être décrit sans sortir du cadre de l'invention telle que définie dans les revendications annexées.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un nanocomposite à base de magnésium et d'un autre élément ou composé connu pour absorber l'hydrogène et être peu miscible au broyage avec le magnésium ou son hydrure, caractérisé en ce que:

(a) on soumet à une hydrogénation du magnésium ou un composé à base de magnésium connu pour absorber l'hydrogène en vue d'obtenir l'hydrure correspondant sous la forme d'une poudre;

(b) on mélange la poudre d'hydrure ainsi obtenue avec l'autre élément ou composé ou un hydrure de cet autre élément ou composé;

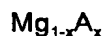
(c) on soumet le mélange ainsi obtenu à un broyage mécanique intense jusqu'à obtention du nanocomposite correspondant sous la forme d'un hydrure; et

(d) on soumet le nanocomposite obtenu à l'étape (c) à une désorption d'hydrogène.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les étapes (a), (b) et (c) sont combinées en une seule étape en broyant mécaniquement un mélange de poudres de magnésium et du composé connu pour absorber l'hydrogène sous une pression d'hydrogène.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, à l'étape (a), on utilise du magnésium.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, à l'étape (a), on utilise un composé à base de magnésium de formule:



dans lequel A est au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Li, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, O, Si, B, C, F et Be, et

x est un nombre inférieur ou égal à 0,3.

5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'à l'étape (a), on utilise un composé à base de magnésium de formule:



dans lequel A et x sont définis comme dans la revendication 4; et z est un nombre

5 compris entre -0,3 et +0,3.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, à l'étape (b), on utilise un autre élément et cet autre élément est choisi dans le groupe constitué par V, Nb, Na, Cs, Ni, Pd, Hf, K, Rb, Mn, Ti, Zr,  
10 Be, Cr, Ge, Si, Li et leurs hydrures.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'autre élément est V.

15 8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'autre élément est Nb.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, à l'étape (b), on utilise un autre composé et cet autre  
20 composé est choisi dans le groupe constitué par  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{MnNi}_5$ ,  $\text{ZrMn}_2$ ,  $\text{ZrV}_2$ ,  $\text{TiMn}_2$  et  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ .

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que, à l'étape (b), on utilise l'autre élément ou composé en  
25 quantité telle que le pourcentage atomique ou molaire de cet autre élément ou composé dans le mélange soit inférieur ou égal à 10%.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que, à l'étape (b) on utilise l'autre élément ou composé en quantité telle que le  
30 pourcentage atomique de cet autre élément ou composé dans le mélange soit égal à 5%.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que, à

l'étape (b), on utilise l'autr élément ou composé en quantité tell que le pourcentage atomique de cet autre élément ou composé dans le mélange soit égal à 3%.

5                    13.    Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que, à l'étape (c), on soumet le mélange à un broyage mécanique intense dans une broyeur à billes pour une période comprise entre 5 et 20 heures.

10                   14.    Un nanocomposite à base de magnésium et d'un autre élément ou composé connu pour absorber l'hydrogène caractérisé en ce qu'il est obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 et il présente une microstructure très fine avec des interfaces activées.

15                   15.    Usage du nanocomposite selon la revendication 14 pour le stockage et le transport de l'hydrogène.

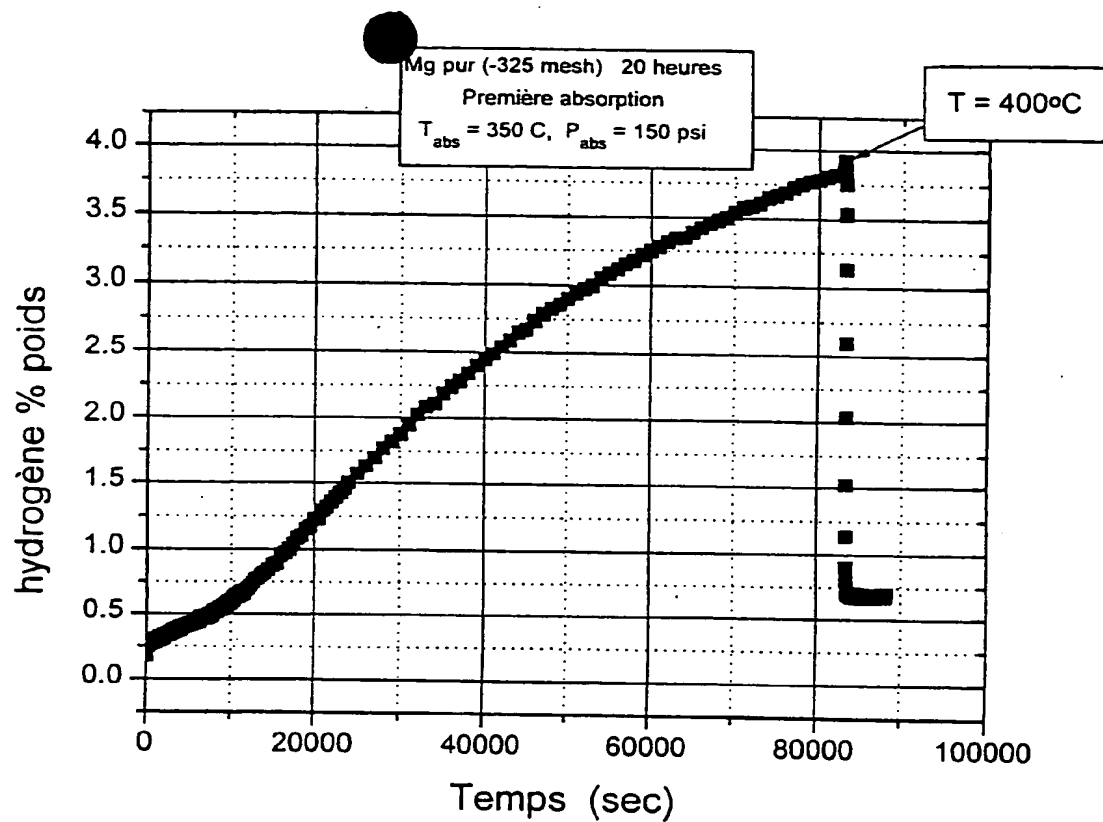


Fig -1

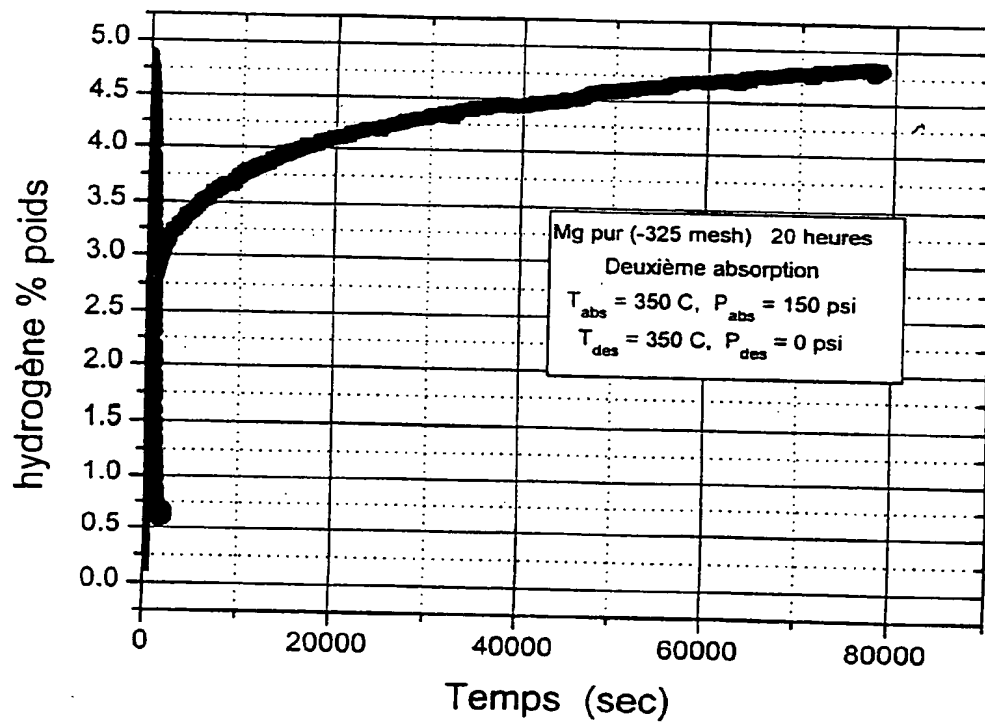


Fig -2

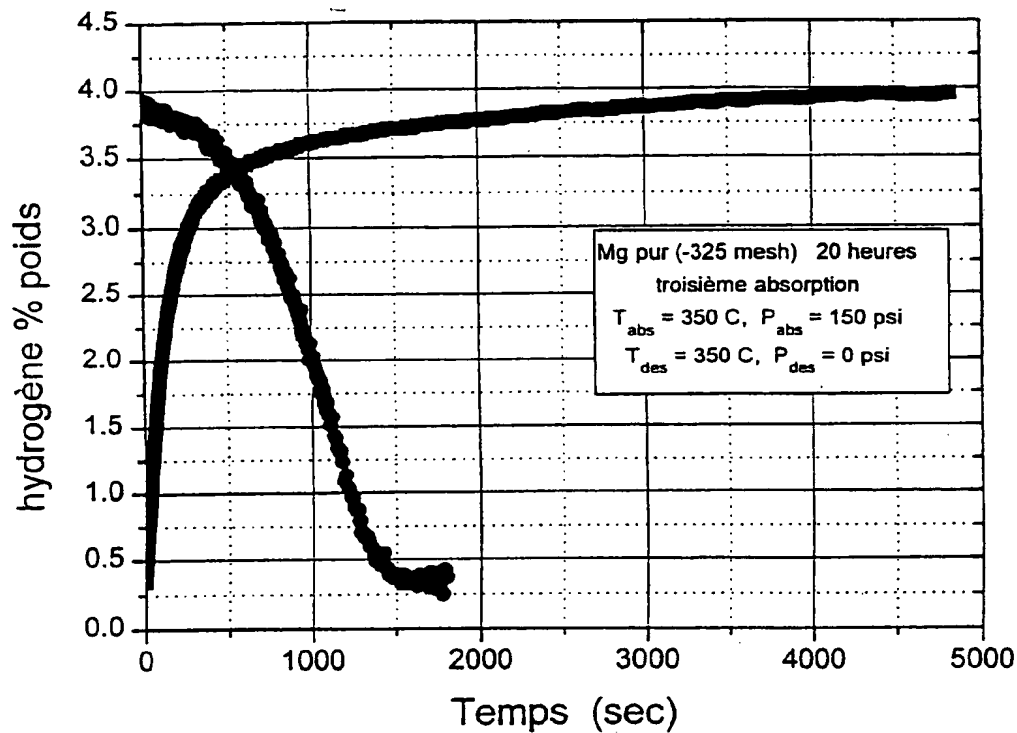


Fig-3

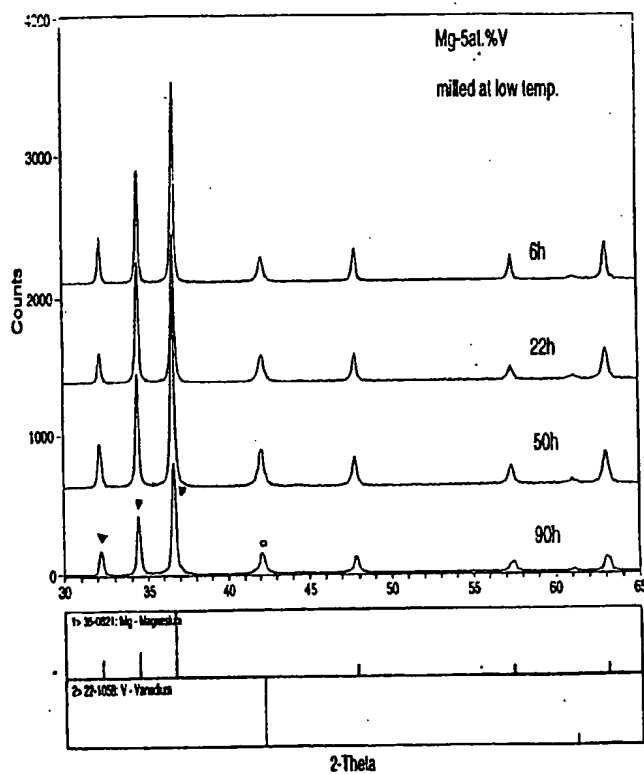


Fig-4

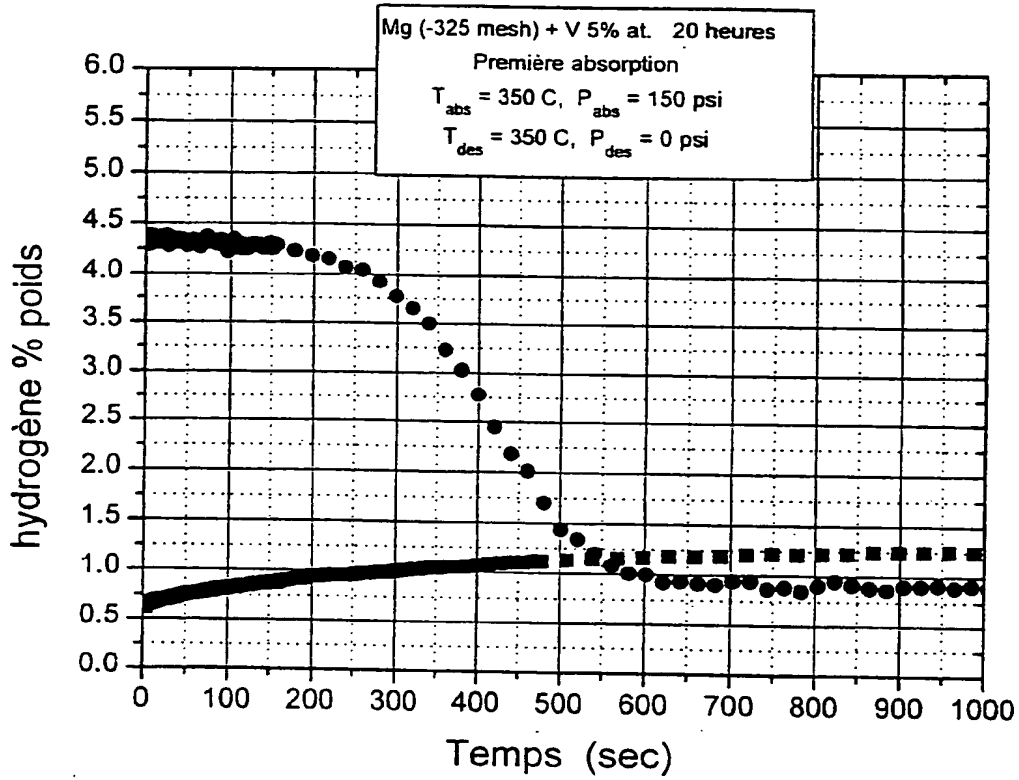


Fig-5

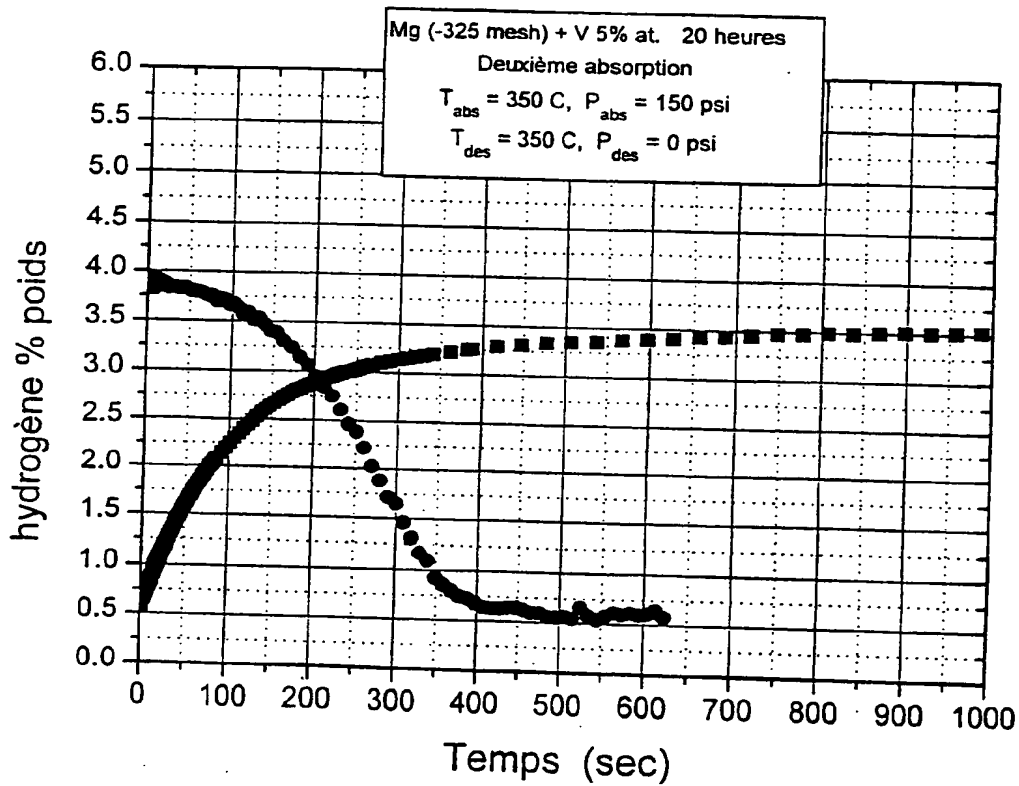


Fig-6

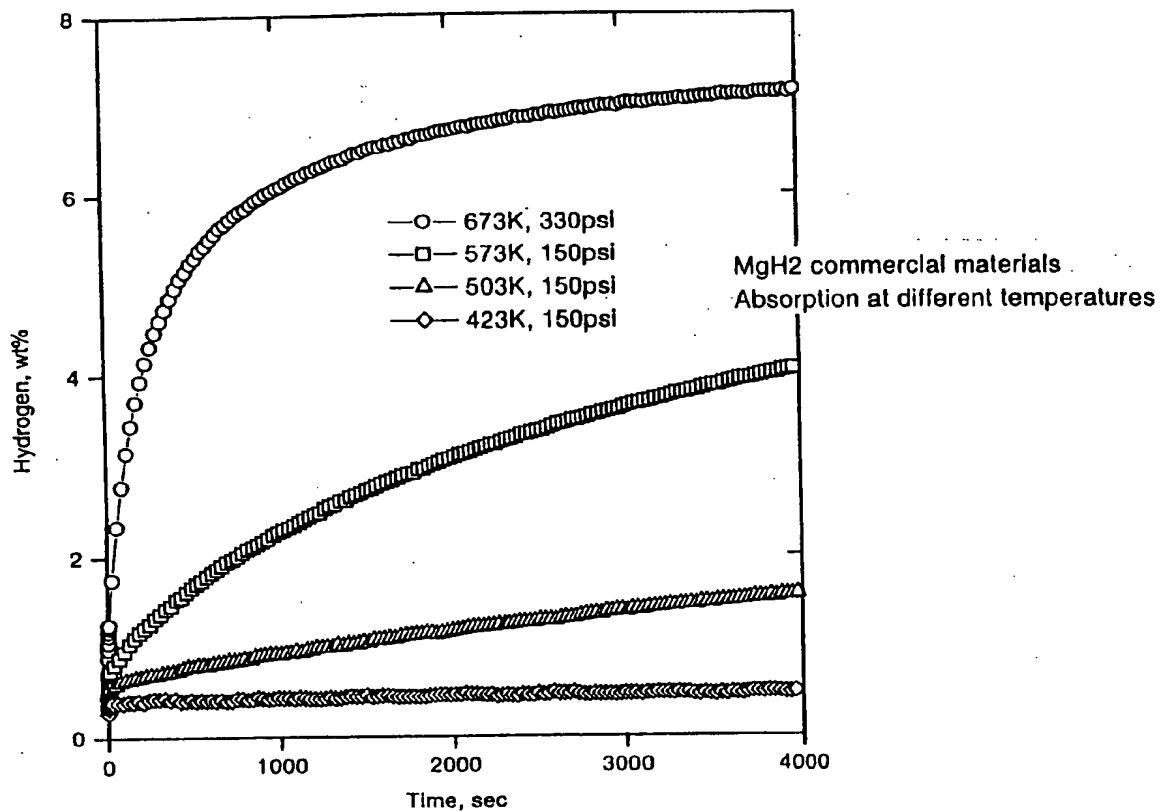


Fig - 7

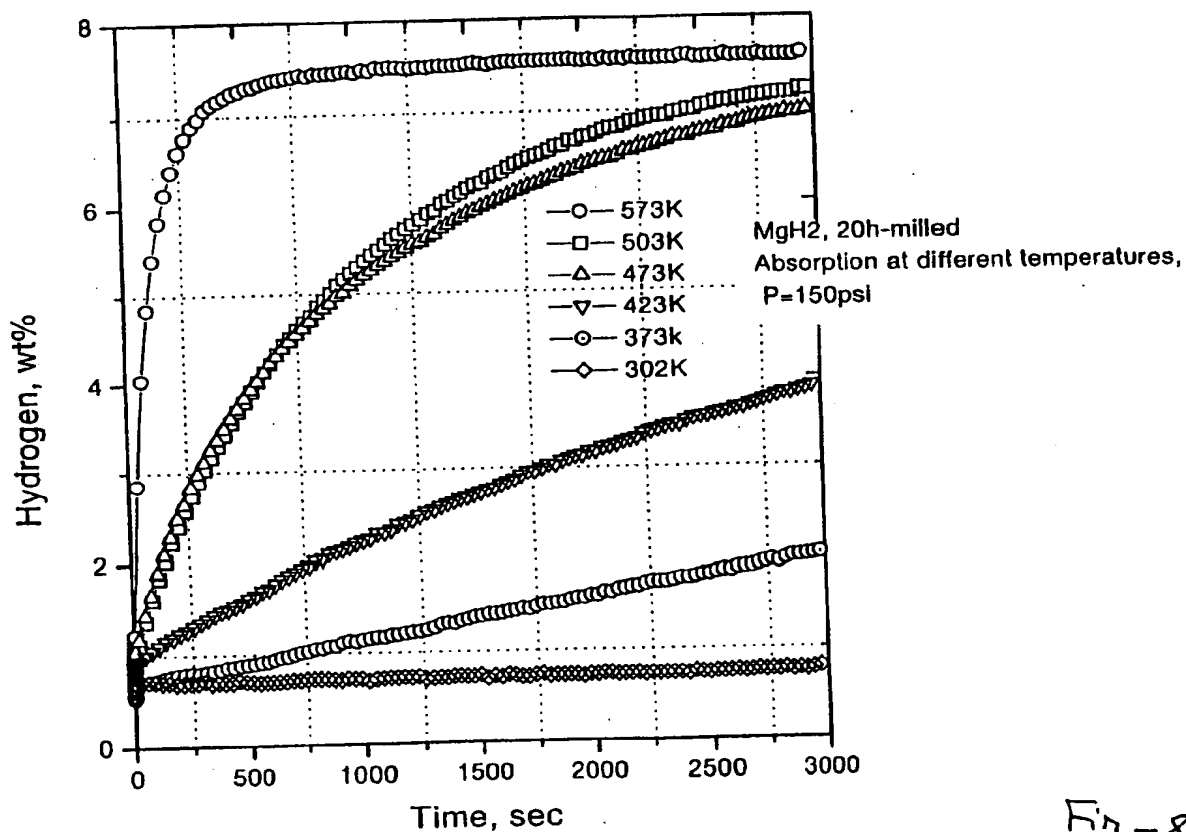


Fig - 8

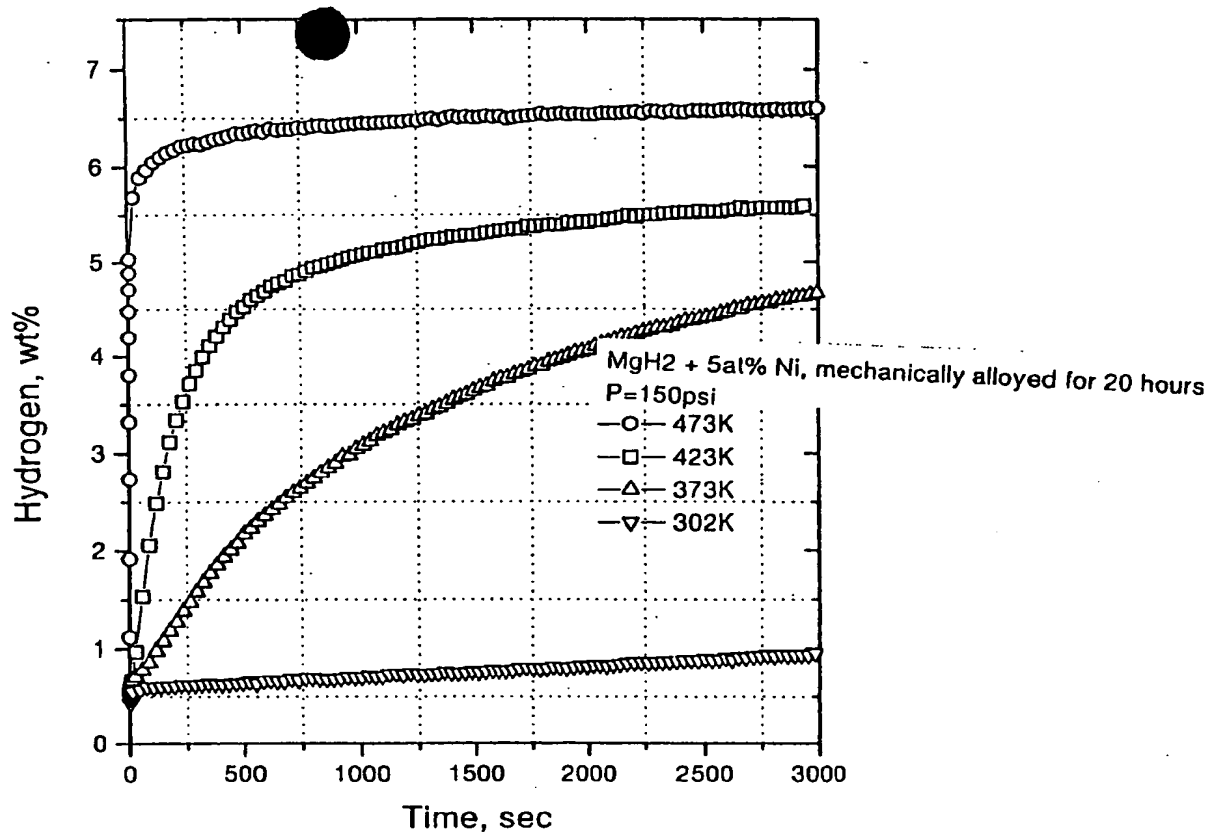


Fig -9

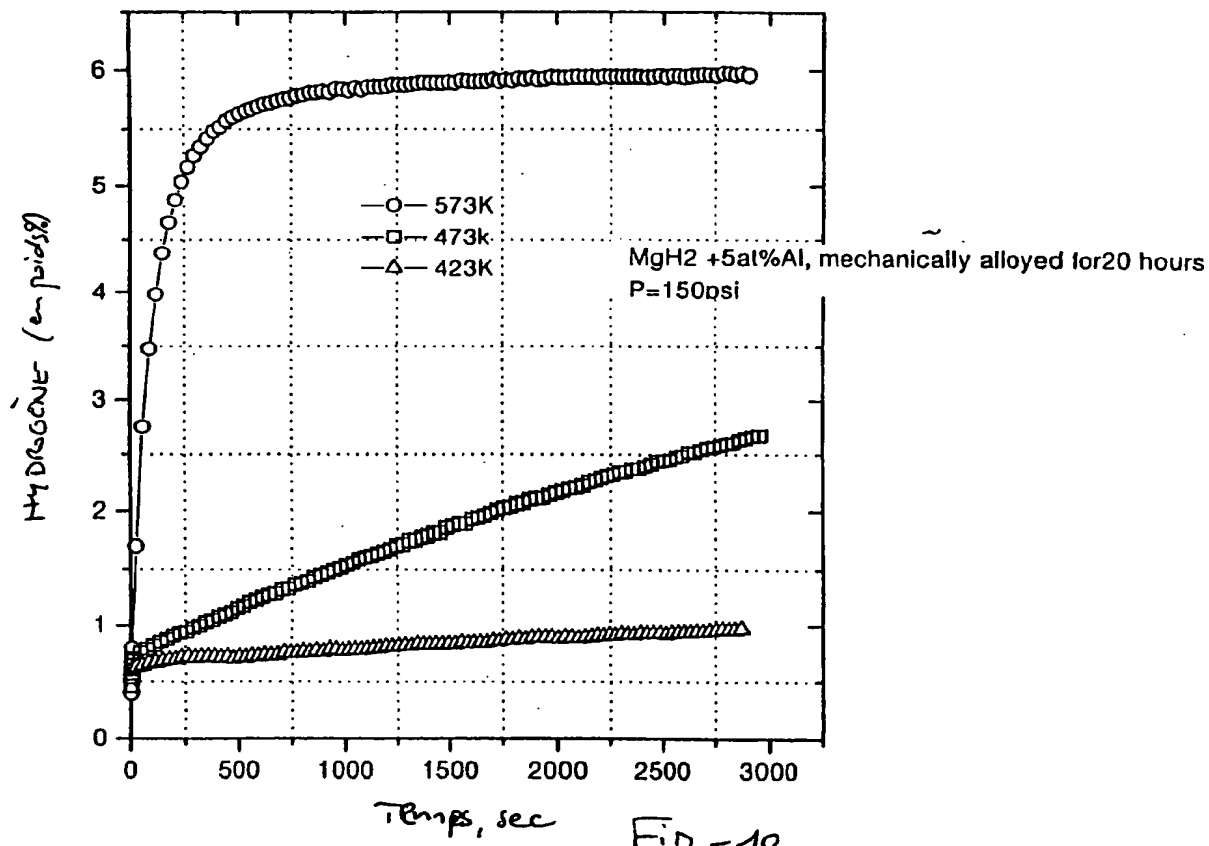


Fig -10

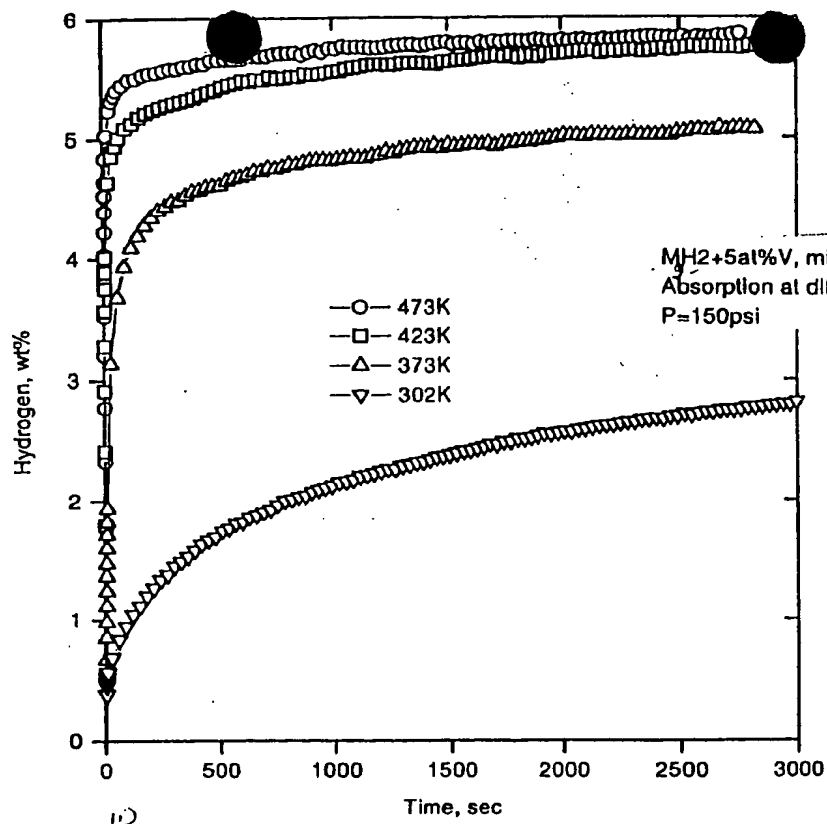


Fig - 11

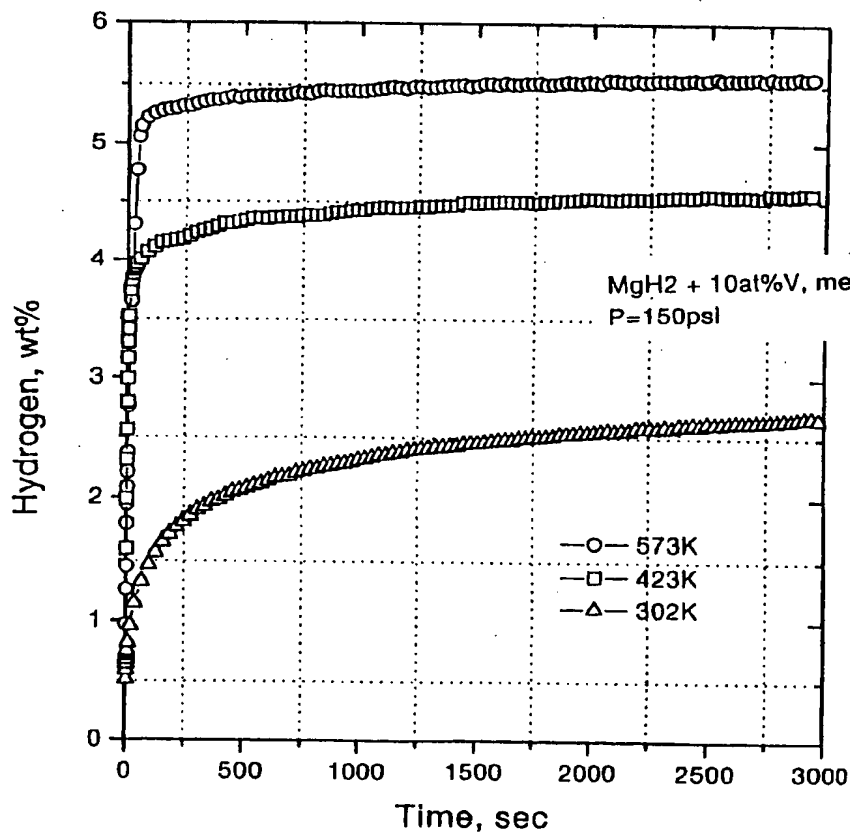


Fig - 12

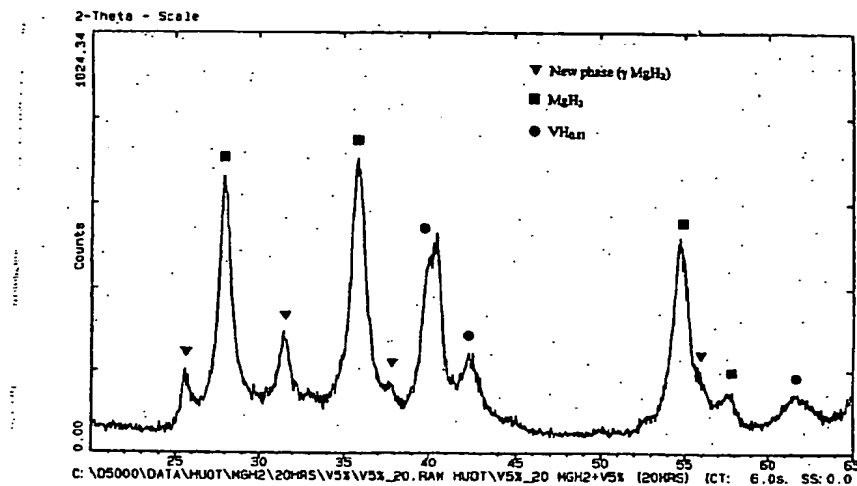


Fig-13

$\text{MgH}_2 + 5\text{at}\% \text{V}$   
 after desorption

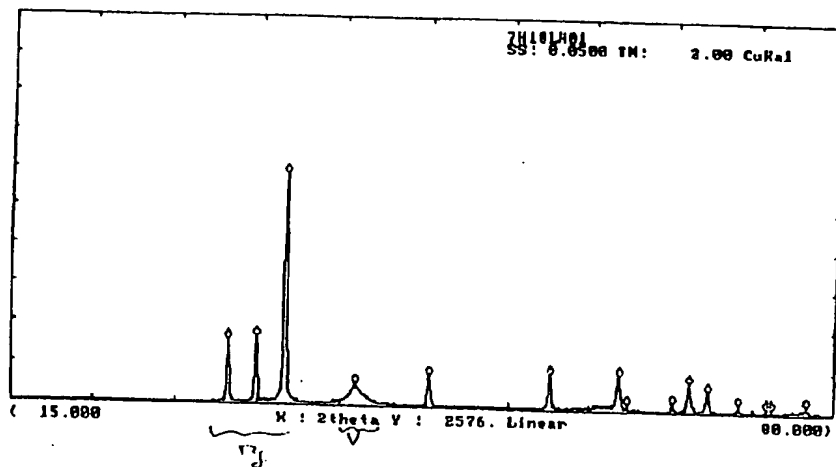


Fig-14

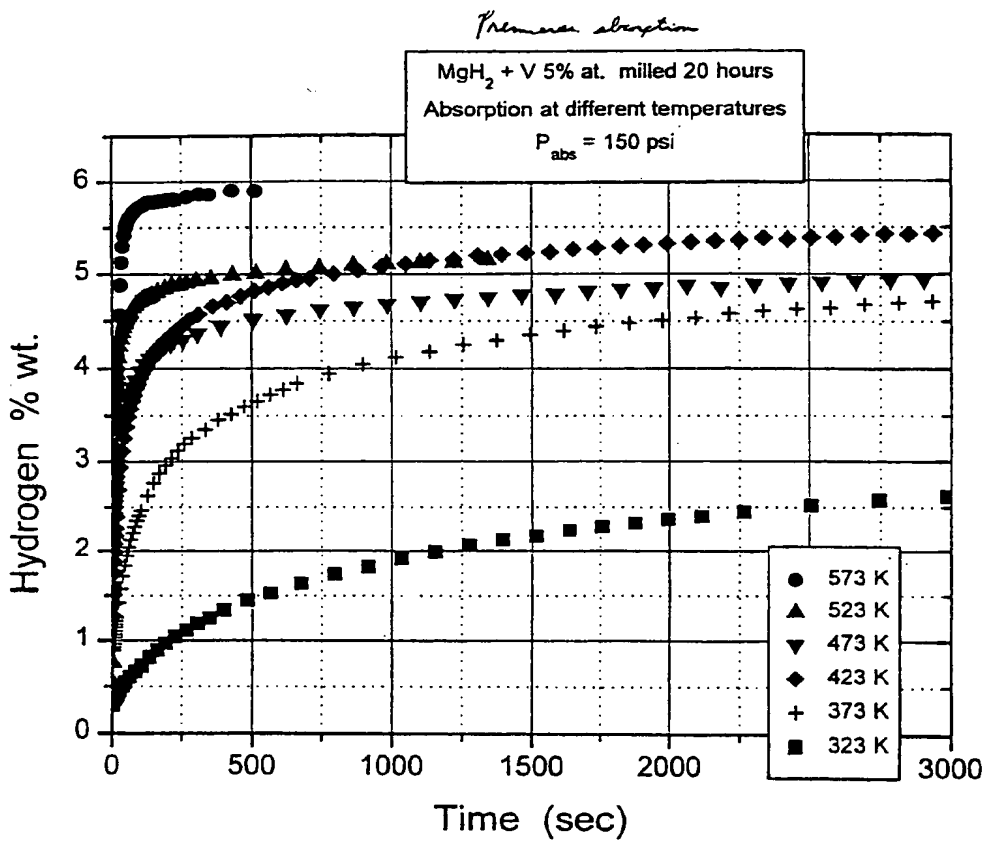


Fig-15

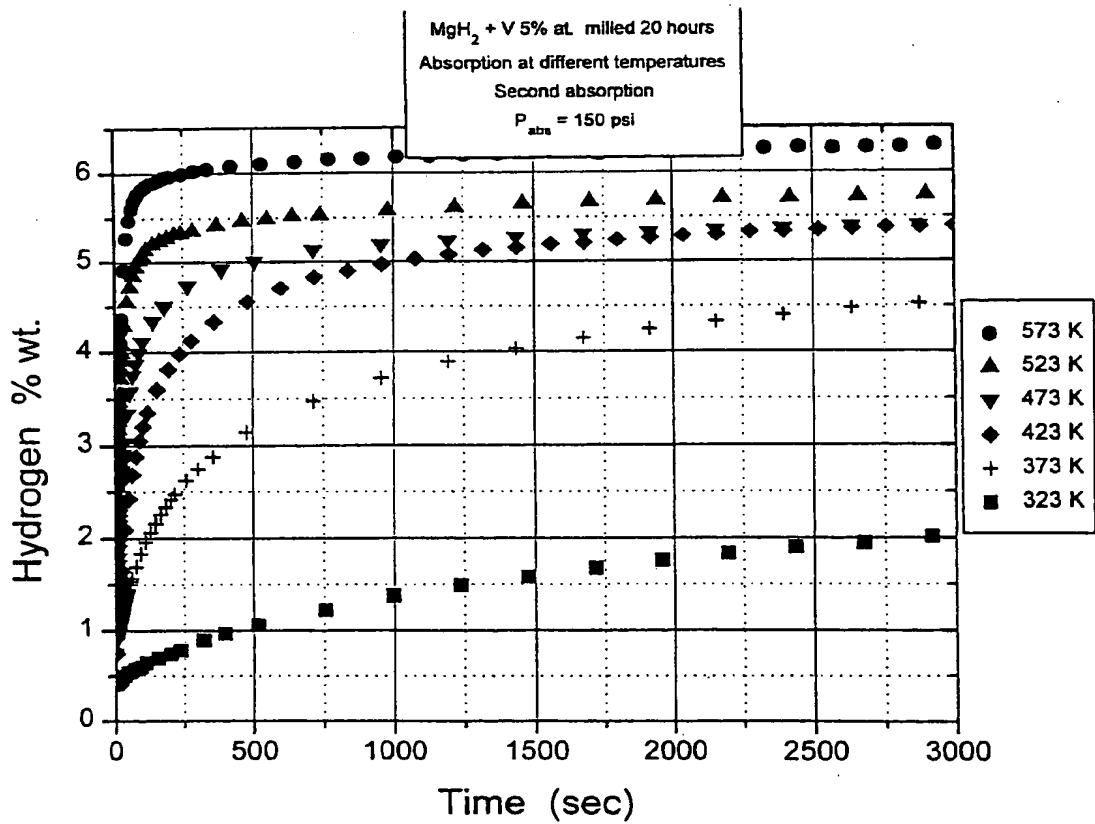


Fig-16

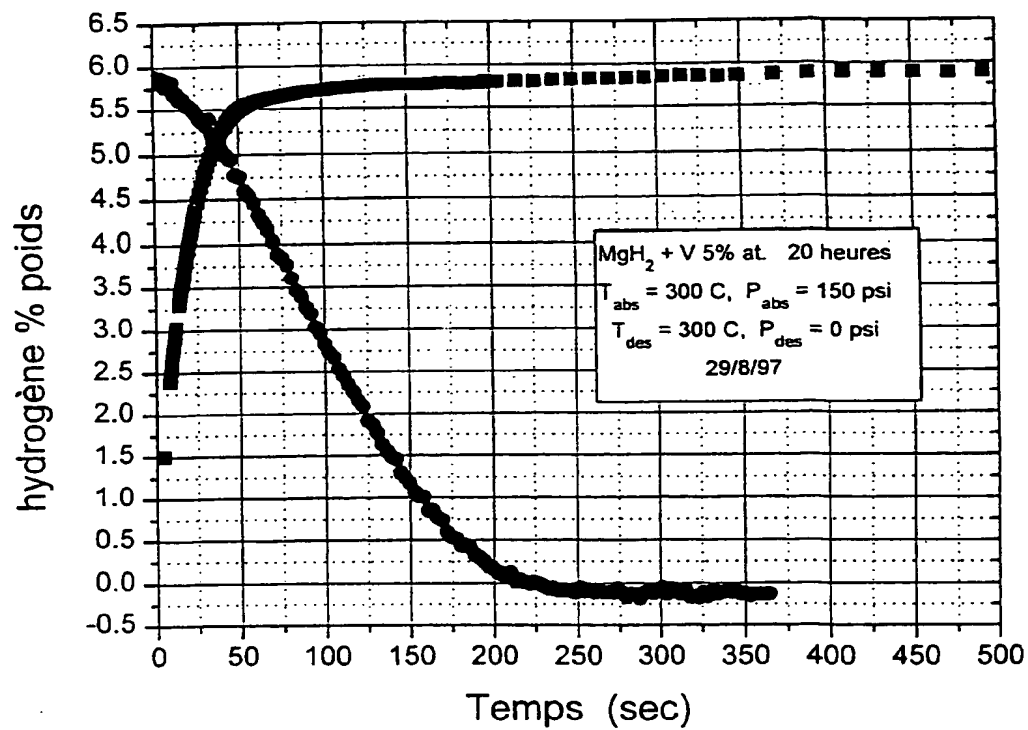


Fig - 17

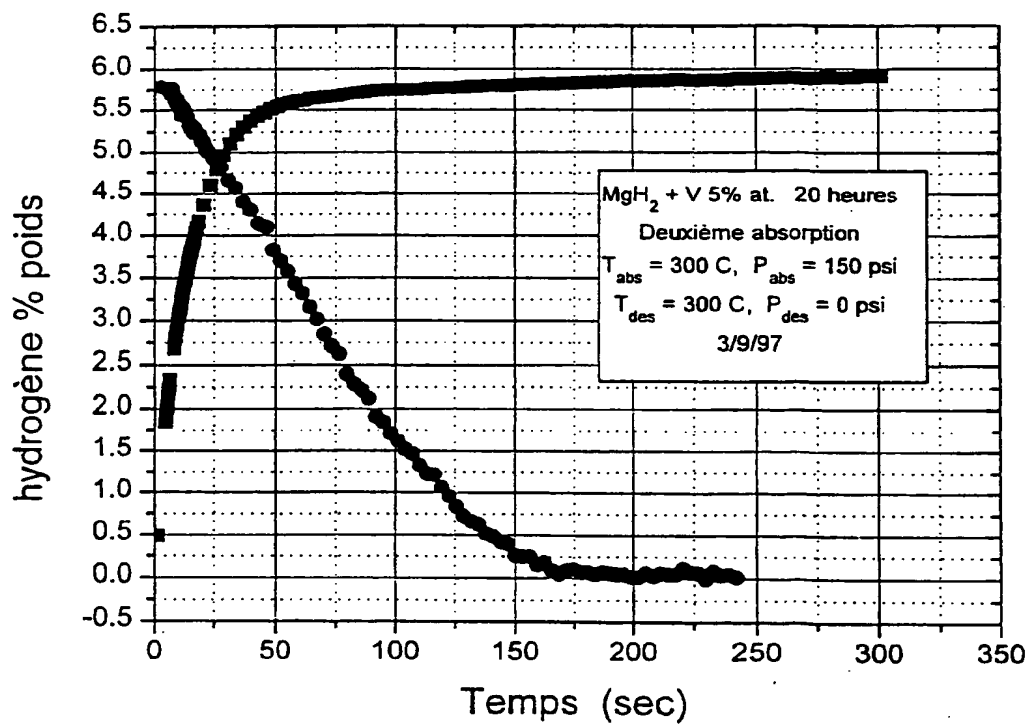


Fig - 18

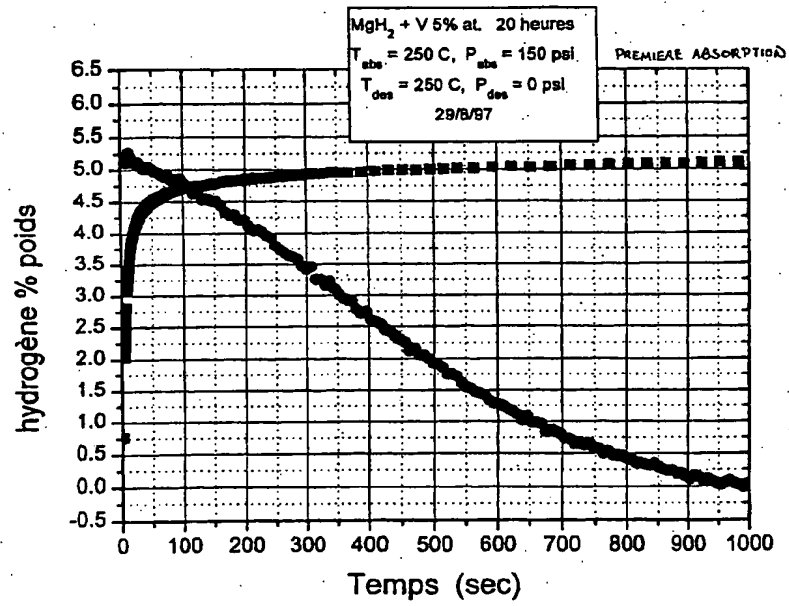


Fig - 17a

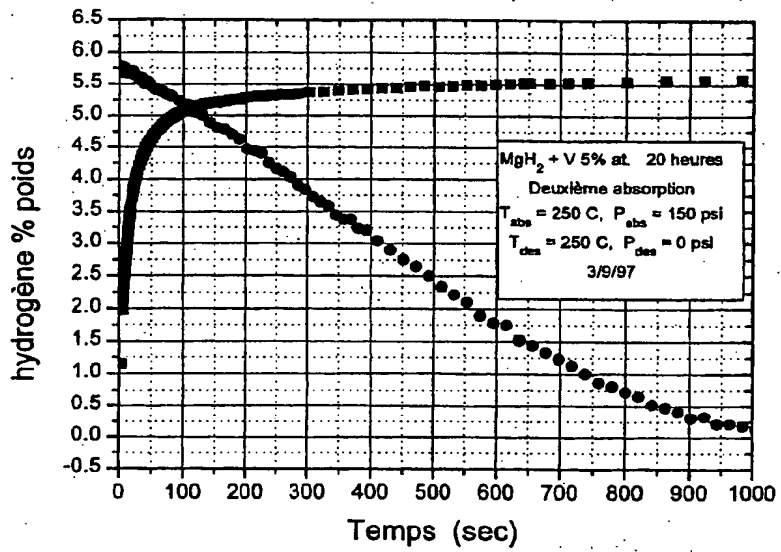


Fig - 18a

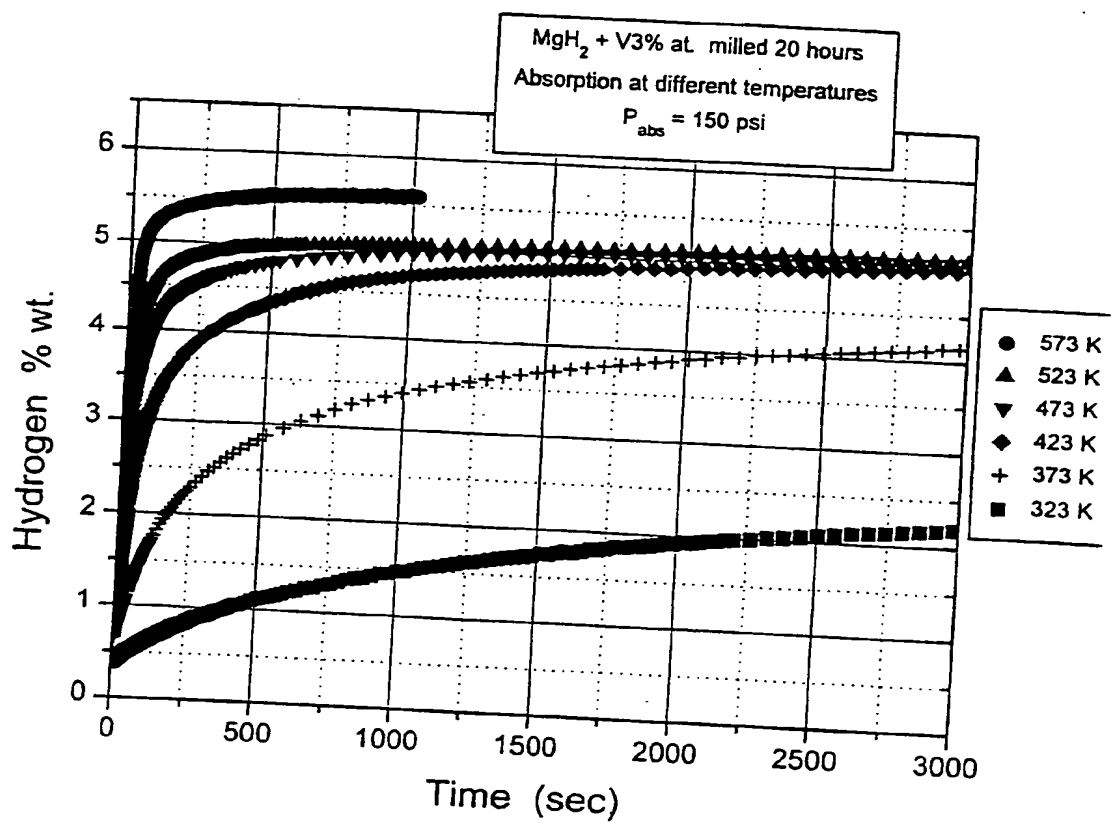


Fig-19

$MgH_2 + 5\% Nb$  broy 20h

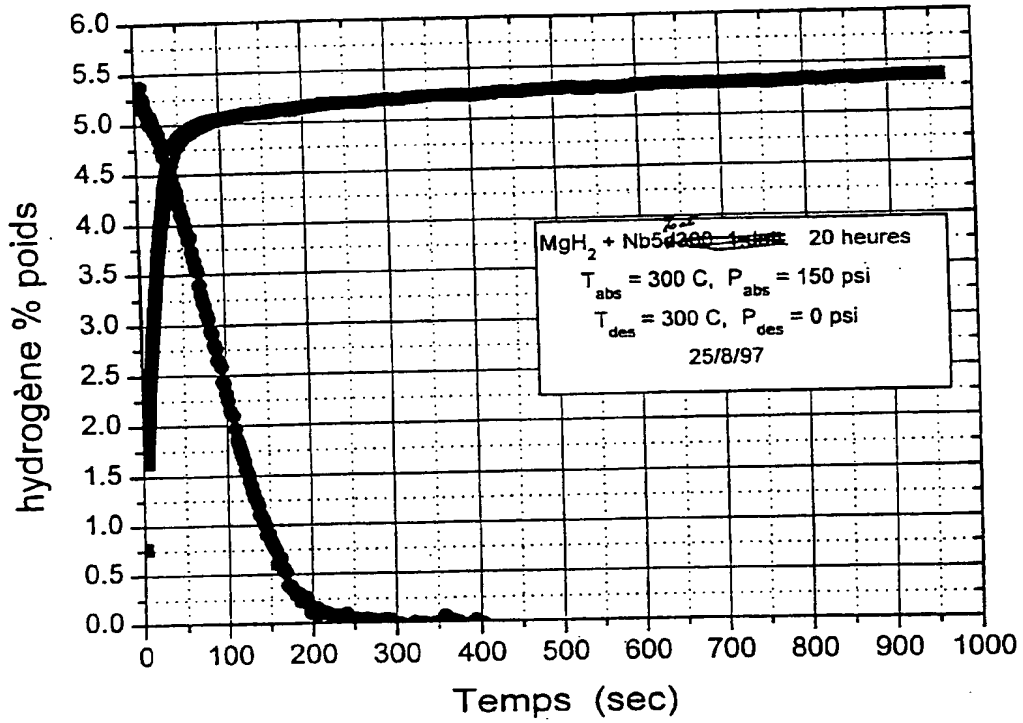


Fig-20

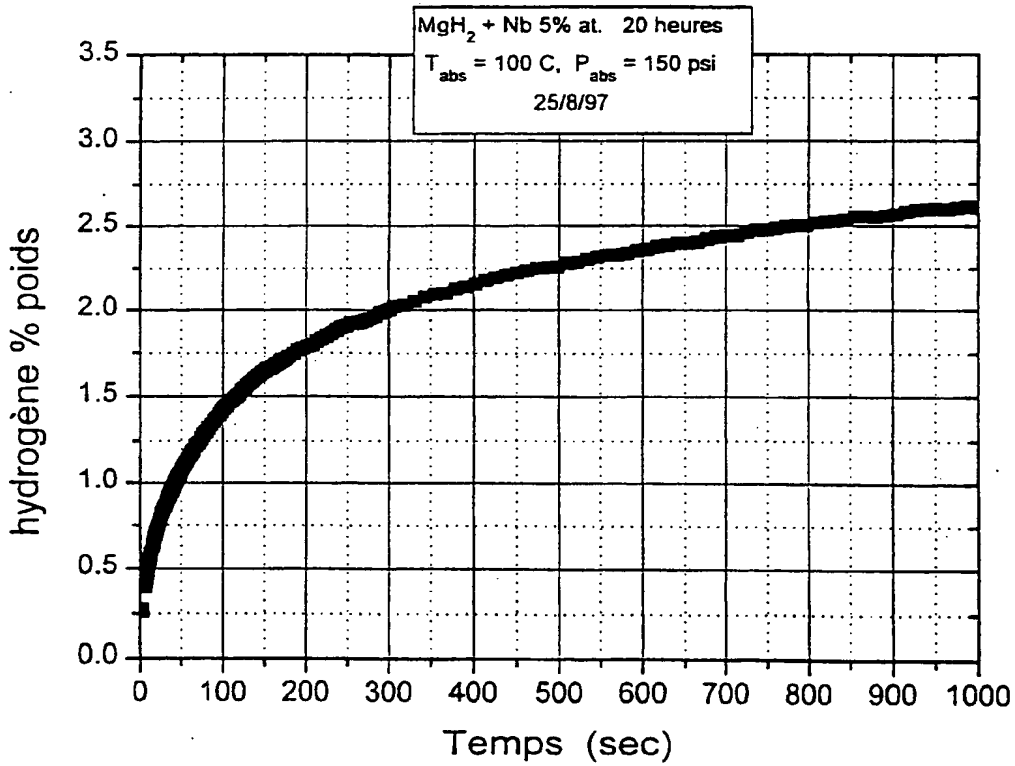


Fig-21

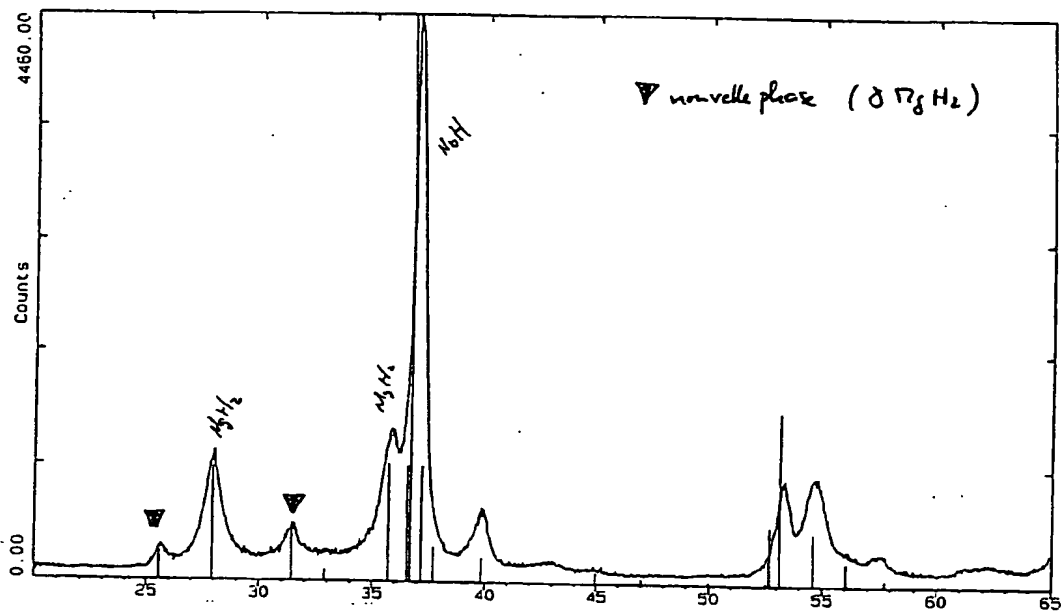
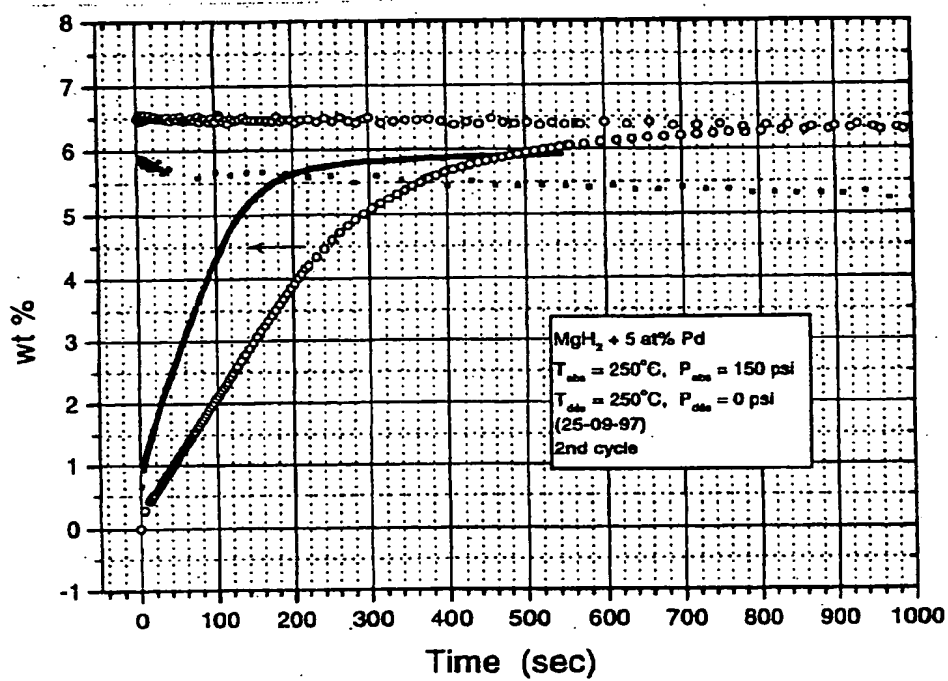


Fig-22



- $MgH_2$  milled 20 hrs
- $MgH_2 + 5\% Pd$  milled 20 hrs

Fig-23

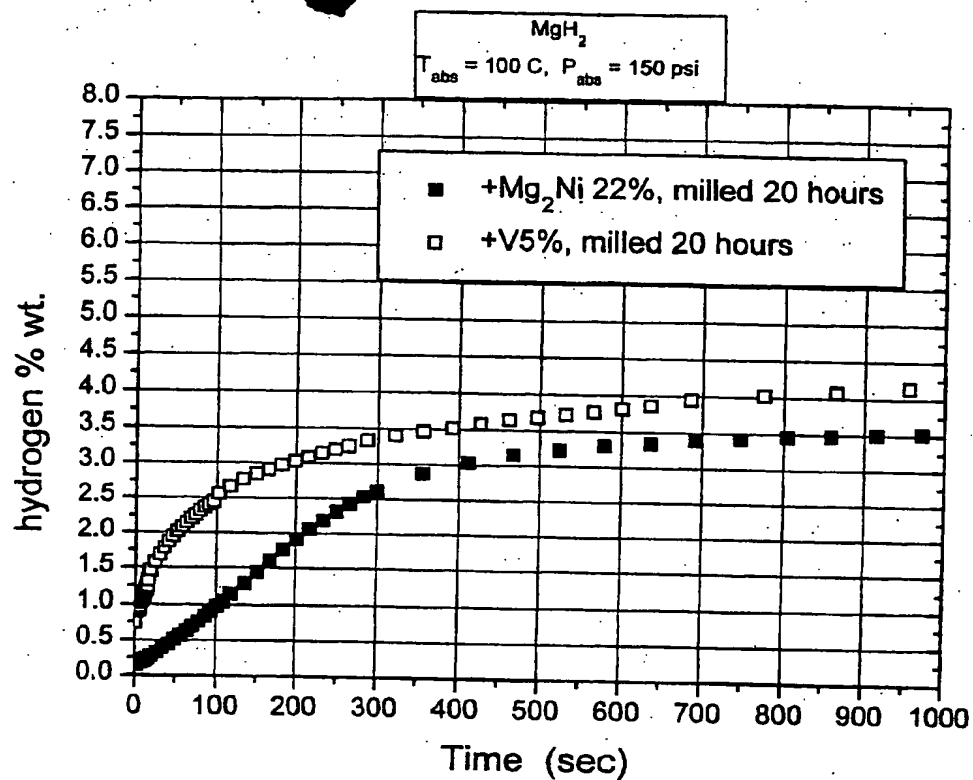


Fig 24

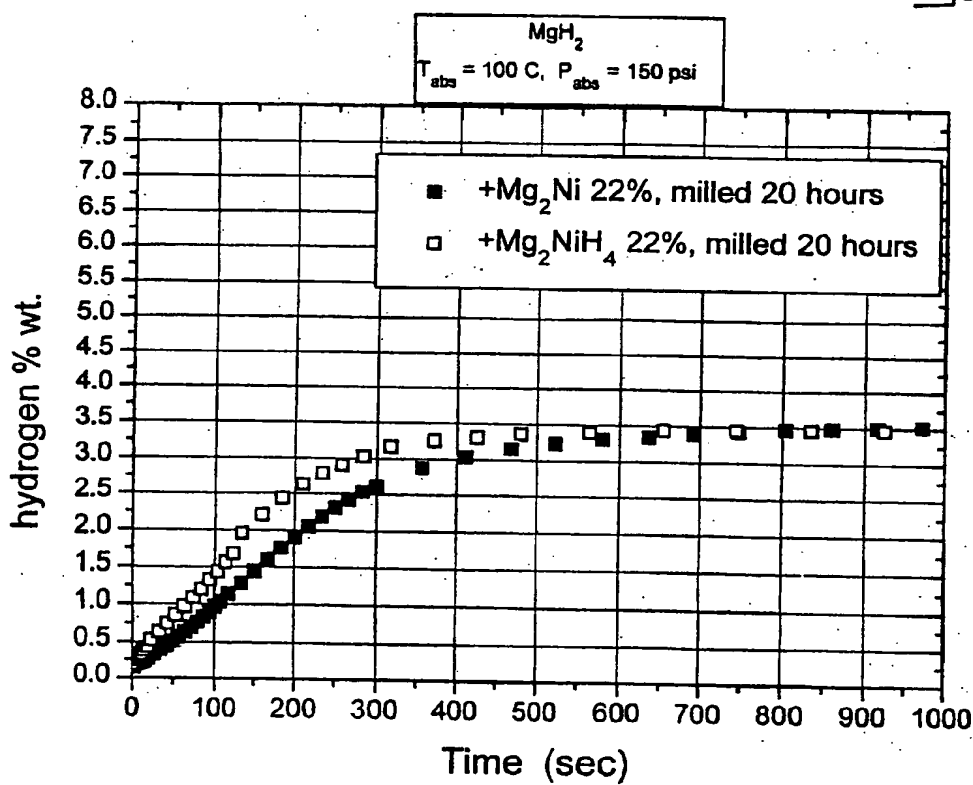


Fig 25

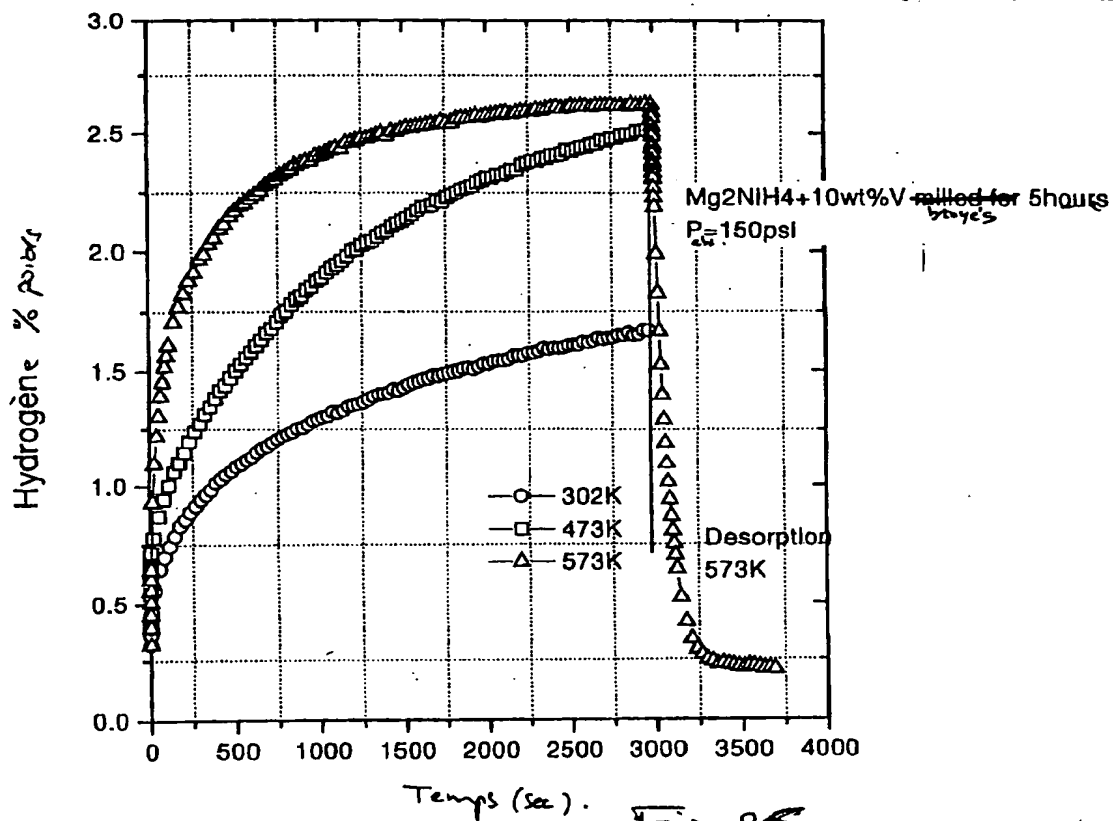


Fig. 26

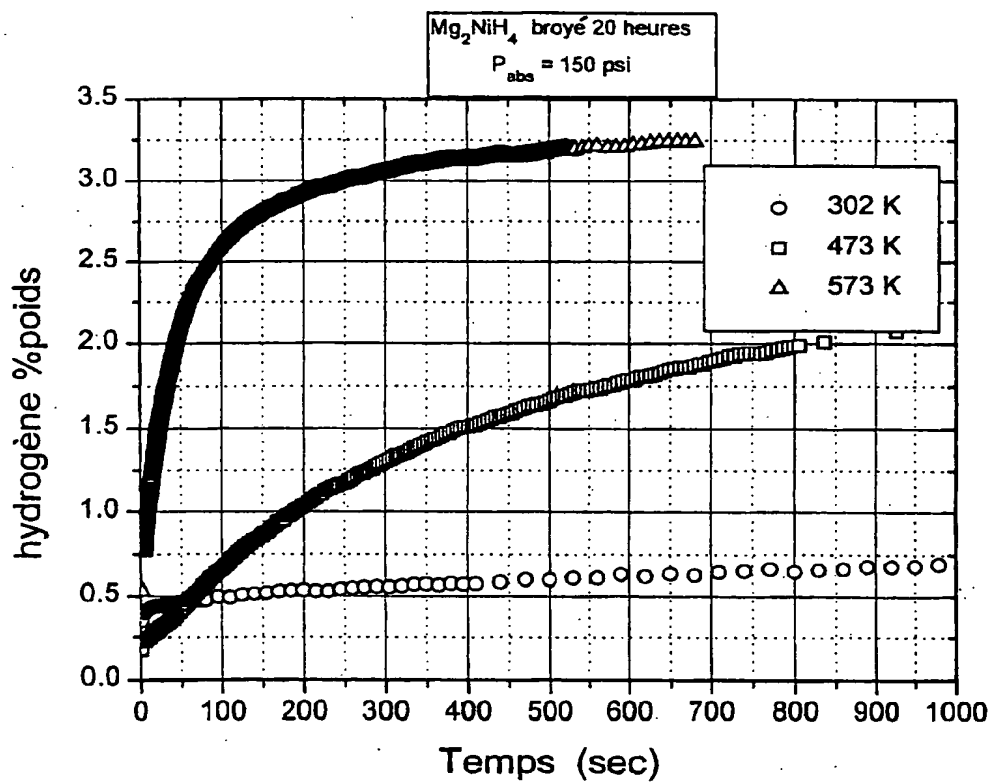


Fig. 27

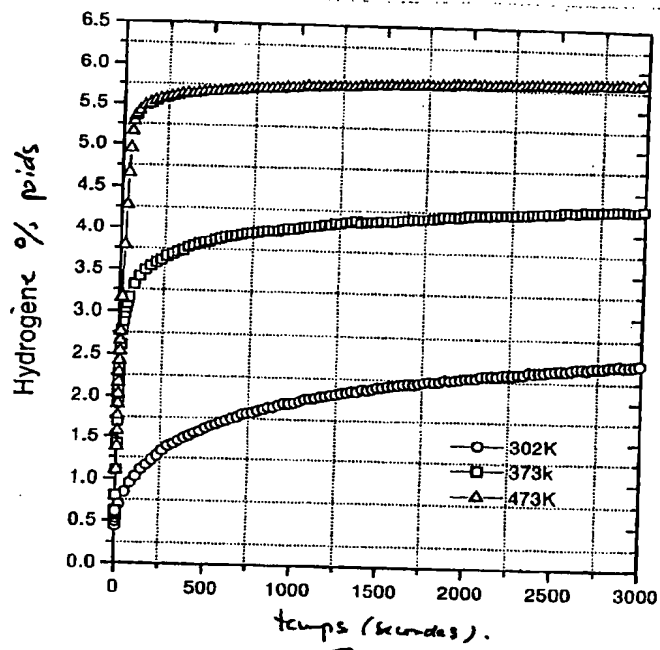


Fig - 28



09/529910

422 Rec'd PCT/PTO 21 APR 2000

**TRANSLATION OF INTERNATIONAL APPLICATION**

**NO. PCT/CA98/00987**

**as it was amended under Articles 19 and 34 PCT**

019958190

0005 89A 1 S 019958190

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**